

456818051

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. November 2001 (22.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/88044 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation: C09C 1/30,  
B44C 1/04, B44F 9/00, C09C 3/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/04630

(22) Internationales Anmeldedatum:  
25 April 2001 (25.04.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 24 466.1 18. Mai 2000 (18.05.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter  
Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE)

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ANSELMANN,**

Ralf [DE/DE]; Mühlstrasse 11, 67305 Ramsen (DE).  
**ALBRECHT, Thomas** [DE/DE]; Winterbachstrasse 30,  
60320 Frankfurt (DE) **RODRIGUEZ-MOZAZ, Sara**  
[ES/ES]; c/Pintor Ciga 4, 1° Ocha, B-31008 Pamplona  
(ES)

(74) Gemeinsamer Vertreter: **MERCK PATENT GMBH**;  
Frankfurter Strasse 250 64293 Darmstadt (DE).

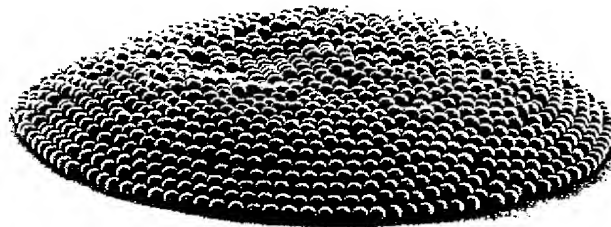
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,  
SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,  
ZW

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GI,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PIGMENTS

(54) Bezeichnung: PIGMENTE



— 3 µm

WO 01/88044 A1

(57) Abstract: The invention relates to particles having an opalescent effect. The size of said particles ranges from 5 µm to 5000 µm. The particles consist of monodisperse globules having a diameter of 50 nm - 2 µm, the standard deviation being less than 5 % in a regularly arranged, three-dimensional densely packed structure according to domain. Said structure is mechanically stabilized by physical or chemical modification.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Partikel mit opaleszierendem Effekt, die eine Teilchengröße im Bereich von 5 µm bis 5000 µm aufweisen, bestehend aus monodispersen Kugeln mit einem Durchmesser von 50 nm bis 2 µm bei einer Standardabweichung von weniger als 5 % in einer domänenweise dreidimensionalen gepackten und regelmässig angeordneten Struktur, die durch eine physikalische oder chemische Modifikation mechanisch stabilisiert ist.



TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR) OAPI-Patent (BF, BJ, CI, CG, CJ, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen*

**Veröffentlicht:**

- - mit internationalem Recherchenbericht

## Pigmente

Die Erfindung betrifft Pigmente, insbesondere Interferenzpigmente, die durch eine dreidimensionale, periodische Anordnung von monodispersen Kugeln im Nanometerbereich charakterisiert sind.

Natürliche Edel-Opale bestehen aus monodispersen, regelmäßig angeordneten Kieselgel-Kügelchen mit Durchmessern von 150-400 nm. Das Farbenspiel von diesen Opalen kommt durch Bragg-artige Streuung des einfallenden Lichtes an den Gitterebenen der kristallartig angeordneten Kügelchen zustande.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, weiße und schwarze Opale für Schmuckzwecke zu synthetisieren, wobei Wasserglas oder Silikonester als Ausgangsprodukt verwendet wurden.

US 4 703 020 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines dekorativen Materials, das aus amorphen Silicakügelchen besteht, die dreidimensional angeordnet sind, wobei sich in den Zwischenräumen zwischen den Kügelchen Zirkoniumoxid oder Zirkoniumhydroxid befindet. Die Kügelchen haben einen Durchmesser von 150-400 nm. Die Herstellung erfolgt dabei in zwei Stufen. In einer ersten Stufe läßt man aus einer wäßrigen Suspension Siliciumdioxidkügelchen sedimentieren. Die erhaltene Masse wird dann an der Luft getrocknet und anschließend bei 800 °C kalziniert.

Das kalzinierte Material wird in einer zweiten Stufe in die Lösung eines Zirkoniumalkoxides eingebracht, wobei das Alkoxid in die Zwischenräume zwischen den Kugeln eindringt und durch Hydrolyse Zirkoniumoxid ausgefällt wird. Dieses Material wird dann anschließend bei 1000-1300 °C kalziniert.

Im Gegensatz zu einem natürlichen Opal besitzt das erhaltene Material Zirkoniumdioxid in den Hohlräumen zwischen den einzelnen Kugeln.

5 Die mechanische Stabilisierung des Materials erfolgt dabei einmal durch Einschluss des Zirkoniumoxids und ganz wesentlich auch durch die Kalzinierung, bei der bekanntlich die physikalische und chemische Struktur des Materials verändert wird. Das hier beschriebene Herstellungsverfahren besitzt den Nachteil, dass mehrfach bei hohen Temperaturen kalziniert werden muss. Es ist folglich sehr energieaufwendig.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, die o. g. Nachteile zu vermeiden. Insbesondere sollte ein partikuläres Material zur Verfügung gestellt werden, das opaleszierende Effekte vergleichbar zum natürlichen Opal zeigt und dabei gleichzeitig über eine ausreichende mechanische  
15 Stabilität verfügt. Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein Herstellverfahren für ein derartiges Material zur Verfügung zu stellen, das es erlaubt, definierte Partikel mit optimiertem Energieaufwand zu erhalten, die als Pigmente anwendbar sind.

20 Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Partikel mit opaleszierendem Effekt, die eine Teilchengröße im Bereich von 5 µm bis 5000 µm aufweisen, wobei die Teilchen aus monodispersen Kugeln mit einem Durchmesser von 50 nm – 2 µm bei einer Standardabweichung von  
25 weniger als 5 % in einer dreidimensionalen, domänenweise dicht gepackten und regelmäßig angeordneten Struktur, die durch eine physikalische oder chemische Modifikation mechanisch stabilisiert ist, bestehen.

30 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Partikeln, bei denen in einem Schritt

- a) monodisperse Kugeln mit einem Durchmesser von 50 nm bis 2 µm bei einer Standardabweichung von weniger als 5 % in einem flüssigen Medium suspendiert werden,
- 5 b) die Suspension auf eine Oberfläche aufgetragen wird,
- c) das flüssige Medium entfernt wird.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Partikel als Pigmente insbesondere in Farben, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, keramischen Materialien, Gläsern und kosmetischen Formulierungen. Hierfür können sie auch mit handelsüblichen Pigmenten, beispielsweise anorganischen und organischen Absorptionspigmenten, Metalleffektpigmenten und LCP-Pigmenten, eingesetzt werden. Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Partikel auch zur Herstellung von Pigmentpräparationen sowie zur Herstellung von Trockenpräparaten, wie z.B. Granulaten geeignet.

10

15

Wesentlich zur Erzielung des opaleszenten Effekts ist bei den erfindungsgemäßen Partikel insbesondere die dreidimensional gepackte und regelmäßig angeordnete Struktur. Bei dieser dreidimensional gepackten und regelmäßig angeordneten Struktur handelt es sich normalerweise nicht um eine perfekte Ordnung, die sich über das gesamte Partikel erstreckt. Für die Erzielung der gewünschten Farbeffekte ist es ausreichend, wenn die erfindungsgemäßen Partikel einzelne Domänen aufweisen, innerhalb derer eine gleichmäßige Anordnung vorliegt. Zur Erläuterung dieser Struktur können insbesondere die Figuren 1 und 2 herangezogen werden, die genau das Vorliegen von geordneten Domänen aus monodispersen Kugeln zeigen und jedoch gleichzeitig zeigen, dass hier keineswegs dichte oder gar dichteste Kugelpackung für das gesamte Partikel vorliegt.

20

25

30

Wesentlich für die erfindungsgemäßen Partikel mit opaleszierendem Effekt ist weiterhin, die physikalische oder chemische Modifikation zur mechanischen Stabilisierung, da ohne eine derartige Stabilisierung die Partikel nicht in ihrer räumlichen Gestalt fixiert wären. Allerdings darf die

5 Modifikation nicht in einer beliebigen mechanisch stabilisierenden Weise erfolgen, da ansonsten der opaleszierende Effekt, wie bereits oben dargestellt, beeinträchtigt würde. Die Brechungsindexdifferenz zwischen den Kugeln und dem Material in den Zwischenräumen beeinflusst maßgeblich die optischen Eigenschaften der Partikel. Daher sind solche

10 physikalischen oder chemischen Modifikationen bevorzugt, die es ermöglichen eine entsprechende Brechungsindexdifferenz einzuhalten. Prinzipiell können die erfindungsgemäßen Effekte bei Brechungsindexdifferenzen im Bereich von etwa 0,01 bis etwa 2 beobachtet werden. Die optimale Brechungsindexdifferenz für opaleszierende

15 Pigmente liegt dabei im Bereich von etwa 0,1 bis 0,6, jedoch auch deutlich kleinere oder auch größere Brechungsindexdifferenzen sind geeignet um opaleszierende Effekte zu zeigen. Bei kleinen Brechungsindexdifferenzen wie etwa 0,01 bis etwa 0,02 sind die Partikel weitgehend transparent und weisen daher durch die vielen wirksamen Reflexionsebenen besonders

20 ausgeprägte opaleszierende Effekte auf. Allerdings ist die Intensität dieser Effekte aufgrund der Transparenz nur schwach.

Die eingesetzten monodispersen Kugeln besitzen, einschließlich möglicherweise vorhandener Beschichtungen, einen Durchmesser im Bereich von

25 50 nm bis 2  $\mu$ m, wobei Kugeln mit einem Durchmesser von 150 - 1500 nm bevorzugt eingesetzt werden. Insbesondere bevorzugt werden Kugeln im Bereich von 200 - 500 nm eingesetzt, da bei Teilchen in diesem Größenordnungsbereich die Reflexionen verschiedener Wellenlängen des sichtbaren Lichtes sich deutlich voneinander unterscheidet und so die

30 Opaleszenz besonders ausgeprägt in verschiedensten Farben auftritt. In einer Variante der vorliegenden Erfindung ist es jedoch auch bevorzugt, vielfache dieser bevorzugten Teilchengröße einzusetzen, die dann zu

Reflexen entsprechend der höheren Ordnungen und damit zu einem breiten Farbenspiel führen.

- 5 Die monodispersen Kugeln können dabei nahezu aus beliebigen Materialien bestehen, die für die Wellenlängen der gewünschten Lichtreflexe hinreichend transparent sind, so dass dieses Licht mehrere Kugeldurchmesser tief in das Partikel eindringen kann. Bevorzugte Kugeln bestehen aus Metallchalcogeniden, vorzugsweise Metalloxiden oder Metallpnictiden, vorzugsweise Nitriden oder Phosphiden bestehen. Metall
- 10 im Sinne dieser Begriffe sind dabei alle Elemente, die im Vergleich zu den Gegenionen als elektropositiver Partner auftreten können, wie die klassischen Metalle der Nebengruppen beziehungsweise die Hauptgruppenmetalle der ersten und zweiten Hauptgruppe genauso jedoch auch alle Elemente der dritten Hauptgruppe sowie Silicium, Germanium, Zinn, Blei, Phosphor, Arsen, Antimon und Bismuth. Zu den
- 15 bevorzugten Metallchalcogeniden und Metallpnictiden gehören insbesondere Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid, Zirkondioxid, Galliumnitrid, Bor- und Aluminiumnitrid sowie Silicium- und Phosphornitrid.
- 20 Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der erfindungsgemäßen Partikel werden bevorzugt monodisperse Kugeln aus Siliciumdioxid eingesetzt, die beispielsweise nach dem in US 4 911 903 beschriebenen Verfahren erhalten werden können. Die Kugeln werden dabei durch hydrolytische Polykondensation von Tetraalkoxysilanen in einem wäßrig-
- 25 ammoniakalischen Medium hergestellt, wobei man zunächst ein Sol von Primärteilchen erzeugt und anschließend durch ein kontinuierliches, kontrolliertes Zudosieren von Tetraalkoxysilan die erhaltenen  $\text{SiO}_2$ -Partikel auf die gewünschte Teilchengröße bringt. Mit diesem Verfahren sind monodisperse  $\text{SiO}_2$ -Kugeln mit mittleren Teilchendurchmessern zwischen
- 30 0,05 und 10  $\mu\text{m}$  bei einer Standardabweichung von 5 % herstellbar.

Weiterhin sind als Ausgangsmaterial  $\text{SiO}_2$ -Kugeln bevorzugt, die mit nichtabsorbierenden Metalloxiden, wie z.B.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , beschichtet sind. Die Herstellung von mit Metalloxiden beschichteter  $\text{SiO}_2$ -Kugeln ist beispielsweise in US 5 846 310, DE 198 42 134 und  
5 DE 199 29 109 näher beschrieben. Auch die Beschichtung mit absorbierenden Metalloxiden, wie den Eisenoxiden  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bzw.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , führt zu Partikeln, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können.

Als Ausgangsmaterial sind auch einsetzbar monodisperse Kugeln aus  
10 nichtabsorbierenden Metalloxiden wie  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder Metalloxydgemischen. Ihre Herstellung ist beispielsweise in EP 0 644 914 beschrieben. Weiterhin ist das Verfahren gemäß EP 0 216 278 zur Herstellung monodisperser  $\text{SiO}_2$ -Kugeln ohne weiteres und mit gleichem Ergebnis auf andere Oxide übertragbar. Zu einem  
15 Gemisch aus Alkohol, Wasser und Ammoniak, dessen Temperatur mit einem Thermostaten auf 30 bis 40 °C genau eingestellt wird, werden unter intensiver Durchmischung Tetraethoxysilan, Tetrabutoxytitan, Tetrapropoxyzirkon oder deren Gemische in einem Guß zugegeben und die erhaltene Mischung für weitere 20 Sekunden intensiv gerührt, wobei sich  
20 eine Suspension von monodispersen Kugeln im Nanometerbereich ausbildet. Nach einer Nachreaktionszeit von 1 bis 2 Stunden werden die Kugeln auf die übliche Weise, z.B. durch Zentrifugieren, abgetrennt, gewaschen und getrocknet.

25 Auch monodisperse Polymerkugeln, beispielsweise Polystyrol oder Polymethylmethacrylat, sind als Ausgangsmaterial für die Herstellung der erfindungsgemäßen Partikel verwendbar. Derartige Kugeln sind im Handel erhältlich. Bangs Laboratories Inc. (Carmel, USA) bieten monodisperse Kugeln aus den unterschiedlichsten Polymeren.

30

Weiterhin sind als Ausgangsmaterial für die Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente auch monodisperse Kugeln aus Polymeren



geeignet, die Partikel, beispielsweise Metalloxide, eingeschlossen enthalten. Solche Materialien werden von der Firma micro caps Entwicklungs- und Vertriebs GmbH in Rostock angeboten. Nach kundenspezifischen Anforderungen werden Mikroverkapselungen auf der Basis von Polyestern, Polyamiden und natürlichen und modifizierten Kohlenhydraten gefertigt.

Einsetzbar sind weiterhin monodisperse Kugeln aus Metalloxiden, die mit organischen Materialien, beispielsweise Silanen, beschichtet sind. Die monodispersen Kugeln werden in Alkoholen dispergiert und mit gängigen Organoalkoxysilanen modifiziert. Die Silanisierung sphärischer Oxidpartikel ist auch in DE 43 16 814 beschrieben.

Die aus den monodispersen Kugeln hergestellten Pigmentpartikel mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 5 µm – 5 mm besitzen vorzugsweise eine plättchenförmige Struktur.

Ein derartiges plättchenförmiges Partikel ist in Figur 1 abgebildet. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besitzen die Partikel eine nahezu kugelförmige Raumform, wie in Figur 2 gezeigt. Auch hier liegt die durchschnittliche Teilchengröße üblicherweise im Bereich von 5 µm bis 5 mm. diese Ausführungsform besitzt den Vorteil, dass die Pigmente keine Vorzugsrichtung aufweisen. Daher bilden sich beispielsweise bei der Verarbeitung im Kunststoffspritzguß keine Schlieren durch Vorzugsorientierungen der Pigmente in der Matrix.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente kann nach 2 alternativen Verfahren erfolgen. Beim Tröpfchenverfahren werden die monodispersen Kugeln in einem flüssigen Medium vorzugsweise in einer Konzentration von 1-35 Gew.-% suspendiert. Die Suspension wird so versprüht, daß sich auf einer Oberfläche Tropfen bilden.

Anschließend wird das flüssige Medium, vorzugsweise durch Eintrocknung bei milden Bedingungen so entfernt, dass sich die Kugeln partiell ordnen.

5        Dabei ist es wesentlich, dass die Suspension auf einer glatten Oberfläche so versprüht wird, dass sich Einzeltropfen bilden, die nicht zusammenlaufen. Wesentlich für die Form der gebildeten Partikel ist die Benetzbarkeit der Oberfläche durch das eingesetzte Dispersionsmittel. Wenn die Benetzungsspannung positiv ist, d. h. der Kontaktwinkel (zur Definition des Kontaktwinkels siehe z. B. Dörfler, Grenzflächen und Kolloidchemie, VCR 1994, Seite 34) kleiner als  $90^\circ$  ist, so spricht man  
10        davon, dass die Oberfläche durch die Flüssigkeit benetzt wird. In diesem Fall werden die Kügelchen in dem Tropfen durch Kapillarkräfte an den Tropfenrand transportiert, so dass sich bevorzugt ringartige Strukturen bilden, die nur schlecht als Pigmentpartikel brauchbar sind. Um  
15        erfindungsgemäß bevorzugte, kompakte, plättchenartige, linsenförmige oder sogar kugelförmige Partikel zu bilden, sollte die Oberfläche jedoch nicht oder nur unvollständig benetzt werden, d.h. die Benetzungsspannung ist negativ, der Kontaktwinkel also größer als  $90^\circ$  (vgl. Figuren 1 und 2). Die exakte Form der Partikel wird außerdem von der Konzentration der  
20        Suspension, dem initialen Tropfendurchmesser, der Geschwindigkeit des Eintrocknens und der Wechselwirkung zwischen den suspendierten Kügelchen und der Oberfläche beeinflusst.

25        Nach dem Entfernen des flüssigen Mediums in Schritt c) werden dann in einem anschließenden Schritt d) die Partikel von der Oberfläche auf trockenem oder nassem Wege abgelöst.

30        Wenn die Oberfläche glatt ist, bilden sich Partikel mit einer Vorzugsausrichtung bei denen gleiche Reflexionsebenen gleichzeitig in Reflexionsposition sind. So können besonders intensive Reflexe erzielt werden. Daher handelt es sich in einer erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform bei der Oberfläche um eine glatte Oberfläche.

Partikel besonders guter Qualität lassen sich erhalten, wenn die Tröpfchen monodispers aufgetragen werden. Als Dispersionsmittel für die Dispergierung der monodispersen Kugeln können leicht verdampfbare  
5 Lösemittel, beispielsweise Alkohole, niedere Alkane, Gemische von organischen Lösemitteln sowie Wasser und Lösemittel-Wasser-Gemische eingesetzt werden.

Die vorzugsweise glatte Oberfläche auf die die Tröpfchen aufgesprüht  
10 werden kann aus Glas, Metall oder Kunststoff bestehen. Besonders geeignet ist ein endloses Band aus einem thermisch stabilem Kunststoff oder einem Metall, insbesondere Edelstahl. Geeignete Materialien aus Kunststoff sind Polyethylenterephthalat, andere Polyester, Polyacrylate und insbesondere Polytetrafluorethylen.

15 Als Sprühvorrichtung können beispielsweise modifizierte Tintenstrahldrucker eingesetzt werden. Die auf die Oberfläche aufgesprühten Tropfen werden entsprechend der Verwendung des Pigmentes dimensioniert.

20 Das Eintrocknen der Tröpfchen kann durch Zuführung von Wärme beschleunigt werden. Im Falle der Verwendung eines endlosen Bandes wird dieses mit den aufgesprühten Tropfen durch eine Trockenstrecke geführt, die aus einem oder mehreren Abschnitten bestehen kann. Eine  
25 bevorzugte Ausgestaltung der Trockenzone weist eine Trocknungseinrichtung auf in der mit einer IR-Trocknungseinrichtung getrocknet wird.

Die gebildeten Einzelpartikel, die in Figur 1 bzw. Figur 2 (Aufnahme mit  
30 Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops) dargestellt sind, können durch eine Vorrichtung von der glatten Oberfläche abgetrennt werden. Die Abtrennung kann entweder mechanisch durch Schaben oder Bürsten oder berührungslos durch Auflösen einer „release layer“ oder durch Ultraschall

erfolgen. Als vorteilhaft hat sich die Abtrennung mit einem Flüssigkeits- oder Gasstrahl erwiesen.

5 Ein alternatives Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente mit Opalstruktur ist eine kontinuierliche Bandbeschichtung. Eine Suspension der monodispersen Kugeln wird dabei nicht zu Einzeltropfen versprüht, sondern als Flüssigkeitsfilm auf einem Träger abgeschieden und nach Sedimentation, Eintrocknen und Verfestigen zu Plättchen geeigneter Größe zerkleinert. In EP 0 608 388 ist die Herstellung plättchenförmiger  
10 Pigmente mit einem kontinuierlichen Bandverfahren beschrieben.

Das erfindungsgemäße Verfahren, insbesondere in dieser Ausführungsform, kann auch zum Beschichten insbesondere zum Lackieren von Oberflächen verwendet werden. Daher ist auch diese  
15 Verwendung Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Das endlose Band, das über ein Rollensystem geführt wird, durchläuft eine Aufgabenstrecke, wo es mit einem dünnen Film der Dispersion der monodispersen Kugeln in einem Lösemittel oder Wasser belegt wird. Das  
20 Auftragen der Dispersion erfolgt nach bekannten Verfahren über ein Walzensystem oder eine Düse. Diese Düse kann als Einstoff- oder Mehrstoffdüse ausgestaltet sein. Zusätzlich kann zur Einstellung der Schichtdicke des aufgetragenen Films eine variable Blende oder eine Airbrush ("Luftbürste"), bei der ein scharfer Luftstrahl durch eine  
25 Schlitzdüse geblasen wird, angeordnet sein.

Das beschichtete Band wird anschließend ebenfalls durch eine Trockenstrecke geführt. Die gebildete Schicht wird anschließend durch eine Vorrichtung vom Band getrennt. Die Abtrennung kann entweder  
30 mechanisch durch Schaben oder Bürsten oder berührungslos durch Auflösen einer „release layer“ oder durch Ultraschall erfolgen. Als

vorteilhaft hat sich die Abtrennung mit einem Flüssigkeits- oder Gasstrahl erwiesen.

5 Es ist zweckmäßig, die Partikel vor der Ablösung von der Oberfläche mechanisch zu stabilisieren um die Opalstruktur zu verfestigen, damit die notwendige mechanische Stabilität der Pigmentpartikel gesichert wird. Die Stabilisierung kann durch folgende physikalische und chemische Maßnahmen erreicht werden.

10 Man modifiziert die Oberfläche der Kugeln, um während der Ausbildung der Opalstruktur eine Vernetzung der Kugeln oder eine bessere Haftung der Kugeln aneinander zu erreichen. Zur Suspension der Kugeln in einem flüssigen Medium kann vorzugsweise eine in Wasser hydrolysierbare, Verbindung zugegeben werden, deren Hydrolyseprodukt sich bei der  
15 Ausbildung der Opalstruktur auf den Kugeln niederschlägt und eine chemische Verbindung der Kugeln untereinander bewirkt. Im Falle von Kugeln aus Siliciumdioxid wird der Suspension vorzugsweise Tetraethyl-orthosilikat bei Temperaturen von 50 bis 80 °C zugesetzt, das zu Siliciumdioxid hydrolysiert und zu einer chemischen Verbindung der Kugeln  
20 untereinander führt. Alternativ kann auch Siliciumtetrachlorid zur Behandlung der beschichteten Oberfläche eingesetzt werden.

Auch durch Zusatz von löslichen Silicaten, beispielsweise Natriumwasserglas und/oder polymerisierbaren löslichen Aluminium-  
25 verbindungen in der Suspension, können die erfindungsgemäßen Partikel chemisch stabilisiert werden.

Die Stabilisierung kann auch durch eine Behandlung der beschichteten Oberfläche mit löslichen Silicaten erzielt werden. Ebenso können die  
30 Partikel physikalisch stabilisiert werden, indem sie in transparente Kunststoffe oder geeignete Lacke eingebettet werden. Dabei ist es für das Einbettungsmaterial wesentlich, dass es transparent ist und einen

geeigneten Brechungsindex aufweist, der zu einer optimalen Brechungsindexdifferenz führt. Für eine leichte Verarbeitung des Einbettungsmaterials, beispielsweise eines Lackes, ist es dabei insbesondere von Vorteil, wenn es niederviskos ist und sein Volumen beim  
5 Aushärten nicht oder nur sehr wenig verändert. In einer möglichen Ausführungsform ist das Einbettungsmaterial oder sein Precursor in entsprechendem Volumenanteil schon in der Suspension enthalten.

Bei einer weiteren Ausführungsform der Verfestigung der Opalstruktur wird  
10 die Oberfläche der Kugeln mit Silanen modifiziert, die dann während der Ausbildung der Opalstruktur durch Wärme oder UV-Strahlung miteinander vernetzt werden. Diese Vernetzung führt ebenfalls zu einer Verfestigung der Opalstruktur. Die Silanisierung von monodispersen Siliciumdioxid-  
15 kugeln ist in DE 43 16 814 näher beschrieben.

Das erfindungsgemäße Pigment kann zur Pigmentierung von Lacken, Pulverlacken, Farben, Druckfarben, Kunststoffen und kosmetischen Formulierungen, wie z.B. von Lippenstiften, Nagellacken, kosmetischen  
20 Stiften, Preßpuder, Make-ups, Shampoos sowie losen Pudern und Gelen verwendet werden.

Die Konzentration des Pigmentes im zu pigmentierenden Anwendungssystem liegt in der Regel zwischen 0,1 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 50 Gew.-% und insbesondere zwischen  
25 1,0 und 20 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfestkörpergehalt des Systems. Sie ist in der Regel abhängig vom konkreten Anwendungsfall.

Kunststoffe enthalten das erfindungsgemäße Pigment üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 25 Gew.-%,  
30 insbesondere von 0,1 bis 7 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoffmasse.

Im Lackbereich wird das Pigmentgemisch, in Mengen von 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Lackdispersion, eingesetzt.

- 5 Bei der Pigmentierung von Bindemittelsystemen z.B. für Farben und Druckfarben für den Tiefdruck, Offsetdruck oder Siebdruck, oder als Vorprodukt für Druckfarben, z.B. in Form von hochpigmentierten Pasten, Granulaten, Pellets, etc., haben sich insbesondere Pigmentgemische mit
- 10 sphärischen Farbmitteln, wie z.B.  $\text{TiO}_2$ , Ruß, Chromoxid, Eisenoxid sowie organische „Farbpigmente“, als besonders geeignet erwiesen. Das Pigment wird in der Regel in die Druckfarbe in Mengen von 2-35 Gew.-%, vorzugsweise 5-25 Gew.-%, und insbesondere 8-20 Gew.-% eingearbeitet. Offsetdruckfarben können das Pigment bis zu 40 Gew.-% und mehr
- 15 enthalten. Die Vorprodukte für die Druckfarben, z.B. in Granulatform, als Pellets, Briketts, etc., enthalten neben dem Bindemittel und Additiven bis zu 95 Gew.-% des erfindungsgemäßen Pigmentes. Gegenstand der Erfindung sind somit auch Formulierungen, die das erfindungsgemäße Pigment enthalten.
- 20 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie zu begrenzen.

#### Beispiel 1

- 0,29 g monodisperse  $\text{SiO}_2$ -Kugeln mit einem Durchmesser von 250 nm
- 25 werden in 50 ml Ethanol dispergiert und zu dieser Dispersion 19 ml vollentsalztes Wasser und 12 ml 25%iger Ammoniak gegeben. Die Suspension wird unter intensivem Rühren auf 70 °C erhitzt und 0,2 ml Tetraethylorthosilikat tropfenweise zugegeben. Die Suspension wird in eine Petrischale gegeben und die flüssige Phase bei 70 °C verdampfen
- 30 gelassen. Durch Abkratzen des Rückstandes erhält man ein weißes Pulver

mit einem opaleszierenden Effekt, wobei die wahrgenommene Reflexionsfarbe winkelabhängig ist.

### Beispiel 2

- 5 Die nach Beispiel 1 hergestellte Suspension wird nach Zugabe des Tetraethylorthosilikats auf 23 °C abgekühlt über eine Airbrush (air brush) auf einen hydrophoben Silicium-Wafer aufgesprüht. Die Tropfen werden im Argonstrom bei 23 °C eintrocknen gelassen. Der Rückstand wird mit Wasser von der Unterlage abgespült, über ein Filter abgetrennt und bei  
10 110 °C getrocknet.

### Beispiel 3

- Eine wässrige Suspension (16 Gew.-%) von monodispersen SiO<sub>2</sub>-Kugeln mit einem Durchmesser von 250 nm wird bei 23 °C über eine Airbrush auf  
15 eine Teflonoberfläche gesprüht. Die Tropfen werden eintrocknen gelassen. Die beschichtete Teflonoberfläche wird anschließend in ein abgeschlossenes Gefäß, in dem eine Atmosphäre aus Argon und Siliciumtetrachlorid herrscht, überführt. Nach kurzer Einwirkzeit wird ein  
20 derart behandelter Rückstand mit Wasser von der Teflonoberfläche abgespült, über einen Filter abgetrennt und bei 110 °C getrocknet.

25

30



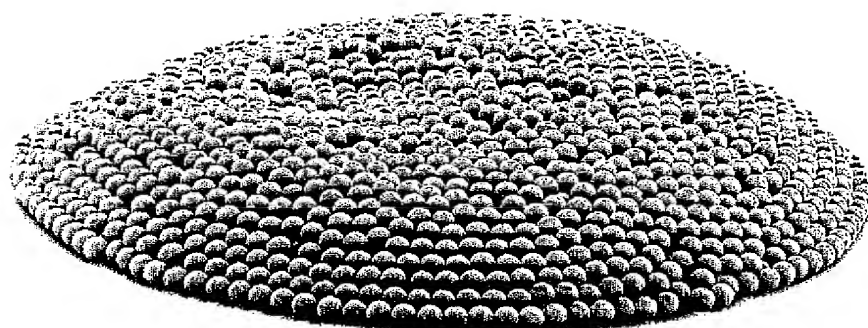
### Patentansprüche

1. Partikel mit opaleszierendem Effekt, die eine Teilchengröße im Bereich von 5 µm bis 5000 µm aufweisen, bestehend aus monodispersen Kugeln mit einem Durchmesser von 50 nm bis 2 µm bei einer Standardabweichung von weniger als 5 % in einer domänenweise dreidimensionalen, dicht gepackten und regelmäßig angeordneten Struktur, die durch eine physikalische oder chemische Modifikation mechanisch stabilisiert ist.
2. Partikel nach Anspruch 1, wobei die monodispersen Kugeln transparent sind und aus Metallchalcogenid oder Metallpnictid bestehen und optional zusätzlich mit vorzugsweise nichtabsorbierendem Metallchalcogenid, Metallpnictid oder organischem Polymer beschichtet sind.
3. Partikel nach Anspruch 1, wobei die monodispersen Kugeln aus einem Polymer bestehen.
4. Partikel nach Anspruch 1 oder 2, wobei die monodispersen Kugeln einem Metalloxid, vorzugsweise Siliciumdioxid, bestehen und deren Oberfläche, vorzugsweise mit mindestens einem Silan, modifiziert ist.
5. Verwendung von Partikeln nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4 als Pigment.
6. Verwendung von Partikeln nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Pigmentierung von Lacken, Pulverlacken, Farben, Druckfarben, Kunststoffen oder kosmetischen Formulierungen.
7. Verfahren zur Herstellung von Partikeln, durch

- a) Suspendieren von monodispersen Kugeln mit einem Durchmesser von 50 nm bis 2  $\mu$ m bei einer Standardabweichung von weniger als 5 % in einem flüssigen Medium,
- 5 b) Auftragen der Suspension auf eine Oberfläche,
- c) Entfernen des flüssigen Mediums.
8. Verwendung des Verfahrens nach Anspruch 7 zum Beschichten (Lackieren) von Oberflächen.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel in einem Schritt d) von der Oberfläche auf trockenem oder nassem Wege abgelöst werden.
- 15 10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 7 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die gebildete Struktur in einem Schritt c1) physikalisch oder chemisch stabilisiert wird.
- 20 11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 7 oder 9 bis 10, wobei die Oberfläche der Kugeln chemisch, vorzugsweise mit mindestens einem Silan, modifiziert wird
- 25 12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 7 oder 9 bis 10, wobei zu der Suspension der Kugeln eine in Wasser hydrolysierbare Verbindung, vorzugsweise ein Alkoxid und insbesondere bevorzugt Tetraethoxysilicat, zugesetzt wird.
- 30 13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 7 oder 9 bis 12, wobei die Zwischenräume zwischen den Kugeln nachträglich mit einem Material ausgefüllt werden, das einen geeigneten Brechungsindex besitzt.

1 / 2

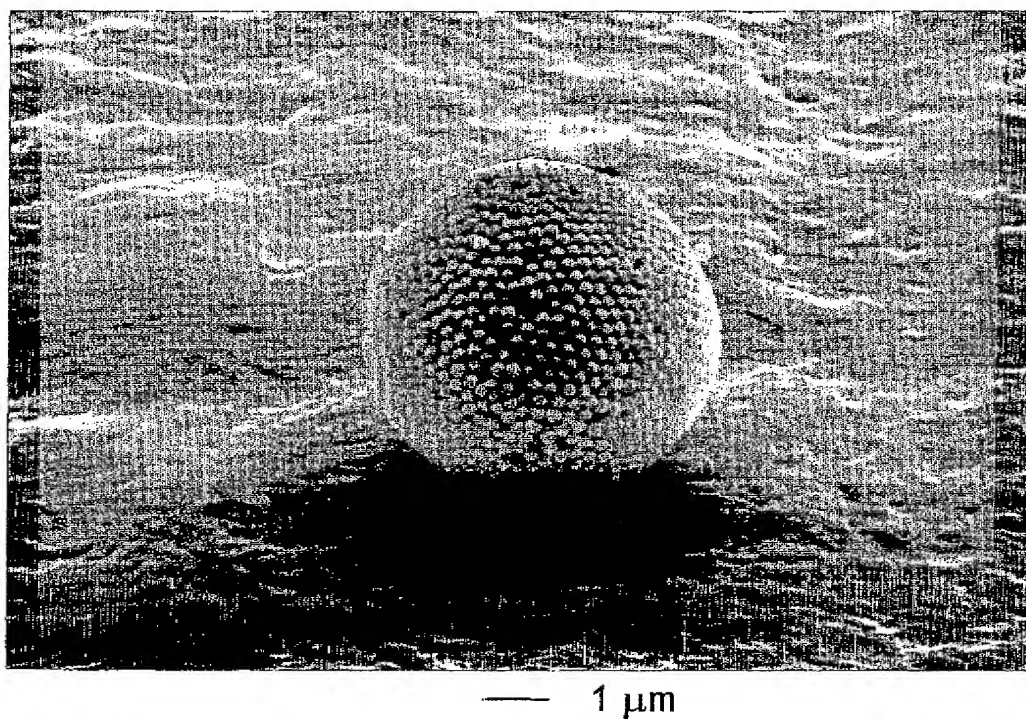
**Fig. 1**



———— 3  $\mu$ m

2/2

**Fig. 2**



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PC 1, EP 01/04630

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C09C1/30 B44C1/04 B44F9/00 C09C3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09C B44C B44F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication where appropriate of the relevant passages	Relevant to claim No
X	EP 0 141 388 A (KYOCERA CORP) 15 May 1985 (1985-05-15) cited in the application	1-6
A	the whole document	7-13
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199430 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 1994-249265 XP002175428 & WO 94 16123 A (KOMMERCHESKIJ TSENTR VVS CO LTD), 21 July 1994 (1994-07-21) abstract	7-13
A	US 4 911 903 A (UNGER KLAUS ET AL) 27 March 1990 (1990-03-27) claims 1-4; examples 1,9	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of box C

☒ Patent family members are listed in annex

\* Special categories of cited documents:

'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

'E' earlier document but published on or after the International filing date

'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

'&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

21 August 2001

Date of mailing of the International search report

04/09/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office P.O. Box 1201, 7000 Leuven 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siebel, E

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC, EP 01/04630

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document with indication where appropriate of the relevant passages	Relevant to claim No
A	ROGACH O E ET AL: "Self-organization of uniform silica globules into the three-dimensional superlattice of artificial opals" MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 64, no. 1, 15 September 1999 (1999-09-15), pages 64-67, XP004181584 ISSN: 0921-5107 the whole document	1-13
A	MAYORAL R ET AL: "3D LONG-RANGE ORDERING IN AN SiO <sub>2</sub> SUBMICROMETER-SPHERE SINTERED SUPERSTRUCTURE" ADVANCED MATERIALS, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, vol. 9, no. 3, 1 February 1997 (1997-02-01), pages 257-260, XP000682014 ISSN: 0935-9648 the whole document	1-13
A	US 5 846 310 A (ANSELMANN RALF ET AL) 8 December 1998 (1998-12-08) column 1, line 8 --column 4, line 46; figures 3A,3B; example 10	1-13

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International Application No.

PC 1, EP 01/04630

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0141388	A	15-05-1985	JP 1735641 C	17-02-1993
			JP 4022871 B	20-04-1992
			JP 60096589 A	30-05-1985
			DE 3476985 D	13-04-1989
			US 4608307 A	26-08-1986
			US 4703020 A	27-10-1987
WO 9416123	A	21-07-1994	NONE	
US 4911903	A	27-03-1990	DE 3534143 A	02-04-1987
			DE 3616133 A	19-11-1987
			AU 588363 B	14-09-1989
			AU 6246986 A	26-03-1987
			CA 1280399 A	19-02-1991
			CN 86106689 A,B	27-05-1987
			DE 3684071 A	09-04-1992
			DE 3684071 D	09-04-1992
			EP 0216278 A	01-04-1987
			JP 8025739 B	13-03-1996
			JP 62072514 A	03-04-1987
			US 4775520 A	04-10-1988
US 5846310	A	08-12-1998	EP 0803550 A	29-10-1997
			JP 10072210 A	17-03-1998

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC 1/EP 01/04630

<b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C09C1/30 B44C1/04 B44F9/00 C09C3/12		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C09C B44C B44F		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 141 388 A (KYOCERA CORP) 15. Mai 1985 (1985-05-15) in der Anmeldung erwähnt	1-6
A	das ganze Dokument	7-13
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199430 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 1994-249265 XP002175428 & WO 94 16123 A (KOMMERCHESKII TSENTR VVS CO LTD), 21. Juli 1994 (1994-07-21) Zusammenfassung	7-13
A	US 4 911 903 A (UNGER KLAUS ET AL) 27. März 1990 (1990-03-27) Ansprüche 1-4; Beispiele 1,9	1-13
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "I" Veröffentlichung, die geeignet ist einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  21. August 2001		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  04/09/2001
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Siebel, E



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/04630

C (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung sowie erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>ROGACH O E ET AL: "Self-organization of uniform silica globules into the three-dimensional superlattice of artificial opals"</p> <p>MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, Bd. 64, Nr. 1, 15. September 1999 (1999-09-15), Seiten 64-67, XP004181584 ISSN: 0921-5107 das ganze Dokument</p>	1-13
A	<p>MAYORAL R ET AL: "3D LONG-RANGE ORDERING IN AN SiO<sub>2</sub> SUBMICROMETER-SPHERE SINTERED SUPERSTRUCTURE"</p> <p>ADVANCED MATERIALS, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, Bd. 9, Nr. 3, 1. Februar 1997 (1997-02-01), Seiten 257-260, XP000682014 ISSN: 0935-9648 das ganze Dokument</p>	1-13
A	<p>US 5 846 310 A (ANSELMANN RALF ET AL) 8. Dezember 1998 (1998-12-08) Spalte 1, Zeile 8 - Spalte 4, Zeile 46; Abbildungen 3A, 3B; Beispiel 10</p>	1-13

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/04630

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0141388 A	15-05-1985	JP 1735641 C	17-02-1993
		JP 4022871 B	20-04-1992
		JP 60096589 A	30-05-1985
		DE 3476985 D	13-04-1989
		US 4608307 A	26-08-1986
		US 4703020 A	27-10-1987
WO 9416123 A	21-07-1994	KEINE	
US 4911903 A	27-03-1990	DE 3534143 A	02-04-1987
		DE 3616133 A	19-11-1987
		AU 588363 B	14-09-1989
		AU 6246986 A	26-03-1987
		CA 1280399 A	19-02-1991
		CN 86106689 A, B	27-05-1987
		DE 3684071 A	09-04-1992
		DE 3684071 D	09-04-1992
		EP 0216278 A	01-04-1987
		JP 8025739 B	13-03-1996
		JP 62072514 A	03-04-1987
		US 4775520 A	04-10-1988
US 5846310 A	08-12-1998	EP 0803550 A	29-10-1997
		JP 10072210 A	17-03-1998

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (Juli 1992)